Ueber

einige Formylharnstoffderivate.

Von

Dr. Theodor v. Górski.

Ueber

einige Formylharnstoffderivate.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Theodor v. Górski

aus Warschau.

AGAD.
UGD.BAT.
BIBL.

Freiburg (Schweiz)
Buchdruckerei Gebrüder Fragnière.
—
1899

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

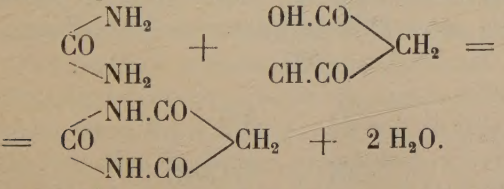
gewidmet.

EINLEITUNG.

Wie bekannt, sind die einfachen « cyklischen Ureïde » zunächst nicht durch Einwirkung von Harnstoff auf mehrbasische Säuren, Oxysäuren etc. gewonnen, sondern aus natürlich gebildeten complicirten Substanzen — wie Harnsäure, Caffeïn, Xanthin etc., — durch Spaltung dargestellt worden.

Nach den jetzt gebräuchlichen Synthesen der « cyklischen Ureïde », welche wegen ihrer Beziehung zu vielen physiologisch interessanten Körpern wichtig und wertvoll sind, werden jene durch Combination von Harnstoff mit mehrwertigen Säuren unter Zuhülfenahme von wasserentziehenden Mitteln, wie Essigsäureanhydrid, Phosphoroxy- oder Phosphortrichlorid, gewonnen.

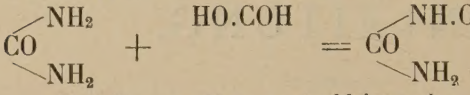
Die Entstehung solcher cyklischen Atomcomplexe kann man sich dadurch erklären, dass beide Amidgruppen eines Harnstoffmoleküls mit je einem Säureradikal reagiren, z. B.



Malonylharnstoff.

Bei Verwendung von einbasischen Säuren bezw. deren Chloriden oder Anhydriden wird nur ein Säure-

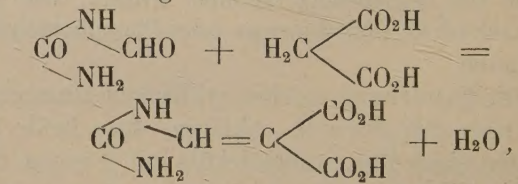
radikal eingeführt, und es entstehen dadurch Verbindungen wie z. B. mit Ameisensäure der Formylharnstoff im Sinne der Gleichung:



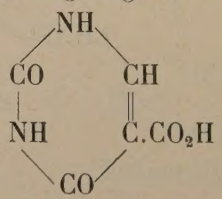
Der Formylharnstoff ist schon von Scheitz, Marsch und Geuther[1]) dargestellt, jedoch noch nicht näher untersucht worden.

Er enthält neben der NH_2-gruppe noch eine Aldehyd(Formyl-)gruppe und unterscheidet sich durch letztere vom gewöhnlichen Harnstoff.

Wenn man nunmehr auf diesen aldehydierten Harnstoff die zweibasische Malonsäure bezw. deren Ester einwirken liess, so hätte man erwarten können, dass die Formylgruppe sich vielleicht wie andre aldehydische Gruppen verhalten und mit der CH_2-Gruppe der Malonsäure unter Austritt eines Moleküls Wasser folgende Verbindung liefern würde:



wobei dann noch eine Ringschliessung hätte stattfinden können unter Bildung folgender Verbindung:



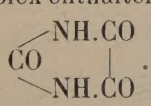
[1]) Zeitschr. f. Chem. *1868*, 300.

Analoge Ringcomplexe konnten sich möglicherweise aus Formylharnstoff und ähnlich konstituirten, den Methylenrest enthaltenden Säuren, wie Bernsteinsäure oder Aepfelsäure bilden. Andererseits war aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die noch vorhandene freie Amingruppe mit obigen Säuren Verbindungen vom Typus der Ursäuren eingehe, und es war von vornherein nicht vorauszusehen, welche der beiden in Frage kommenden Gruppen sich als wirksamer erweisen würde.

Die Untersuchung dieser Fragen wurde mir von Herrn Professor Dr. Liebermann übertragen.

Die ersten Versuche wurden darauf gerichtet zu erfahren, ob überhaupt der Formylrest sich mit geeigneten Methylenresten, Aminresten etc. condensiren lässt. Diese Versuche waren von negativem Erfolge, indem der Formylrest sich sowohl hier, wie auch gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin unwirksam erwies. Vielmehr bildet der Formylharnstoff mit Malonsäure und ebenso mit Bernsteinsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure und Traubensäure Kondensationsprodukte, welche mit den bekannten Harnstoffderivaten: Barbitursäure, Succincarbamidsäure, Oxalursäure (die Ureïde der Aepfel- und Traubensäure sind noch unbekannt), vollständig analog sind, nur dass hier die entsprechenden formylirten Produkte entstehen.

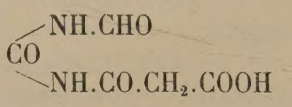
Bekanntlich können, wenn Harnstoff sich mit mehrwertigen Säuren combinirt, indem beide Amidgruppen eines Harnstoffmoleküls mit je einem Säureradikal reagiren, Verbindungen entstehen, welche einen cyklischen Atomcomplex enthalten z. B. Oxalylharnstoff,



Dieser beim Harnstoff verlaufende Condensationsvorgang geht beim Formylharnstoff ähnlich vor sich, allerdings nur einseitig unter Bildung von formylirten Carbonursäuren.

Den Grund der nur in einer Richtung verlaufenden Reaction des Formylharnstoffs, d. i. der Unwirksamkeit der Aldehygruppe, muss man wohl in den Eigenschaften derselben suchen. Sie besitzt nämlich, weil an Stickstoff und nicht an Kohlenstoff gebunden, keine aldehydischen Eigenschaften mehr und schwächt die basische Natur des Harnstoffs so weit ab, dass sein Formylderivat einen mehr sauren Charakter annimmt.

Beim Zusammenbringen von Formylharnstoff mit Malonsäure etc. bei Gegenwart von Eisessig bilden sich also Verbindungen, welche nach folgendem Schema gebaut sind:



und an analoge Derivate des Harnstoffs erinnern. Die sog. Uramin- oder Ursäuren kann man als Verseifungsprodukte der cyklischen Ureïde betrachten; es ist nämlich durch Aufnahme der Elemente eines Wassermoleküls der Zusammenhang an einer Gruppe gelöst unter Bildung einer freien Carboxylgruppe.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Das Ausgangsprodukt, der Formylharnstoff, wurde nach der Methode von E. Scheitz, J. E. Marsh und A. Geuther [1]) folgendermassen dargestellt:

Es wurden molekulare Mengen von 50 g bei 100° getrocknetem Harnstoff und 38 g krystallisirbarer Ameisensäure in einem mit Rückflusskühler versehenem Rundkolben allmählich ca. 10 bis 15 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt. Als die Einwirkung einige Zeit gedauert hatte, wurde der Inhalt auf einem Drahtnetz bis zum Sieden erhitzt. Das Erhitzen kann so lange fortgesetzt werden, als sich noch kein Gas entwickelt. Wenn die Gasentwickelung beginnt, wird das Feuer entfernt und das Gemisch erkalten gelassen. Dabei erstarrt die anfänglich klare Flüssigkeit zu einem ziemlich festen Brei kleiner, weisser Krystalle. Dieselben sind ihrem Aussehen nach von den Harnstoffkrystallen gänzlich verschieden. Um vollständig reinen Formylharnstoff zu bekommen, wurde das Produkt auf Thon gestrichen, getrocknet und aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisirt; aus diesem Lö-

[1]) Zeitsch. für Chemie, 1868, 300.

sungsmittel fällt der Formylharnstoff in schneeweissen, flockenartigen Krystallen, welche bei 168° schmelzen, nicht bei 159°, wie die oben genannten Autoren angegeben haben. Aus der wässerigen Lösung kann man den formylirten Harnstoff weder beim Eindunsten in der Wärme, noch über concentrirter Schwefelsäure in der Kälte wieder erhalten; denn er zerfällt dabei in seine Bestandteile d. h. in Harnstoff und Ameisensäure. Diese können leicht qualitativ nachgewiesen werden. Bis zum Schmelzen erhitzt, bildet Formylharnstoff eine wasserklare Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder zu einer weissen Masse erstarrt.

Wird Formylharnstoff über seine Schmelzpunktstemperatur erhitzt, so zersetzt er sich vollständig unter reichlicher Entwickelung von Ammoniak und Cyanwasserstoff. Im Rückstande konnte Cyanursäure durch die Reaktion gegen Kupferlösung und das Verhalten ihres Natriumsalzes [1]) nachgewiesen werden. Der Formylharnstoff ist in Alkohol und Eisessig in der Hitze löslich, dagegen unlöslich in Aether, Aceton und Chloroform. Die Ausbeute an reinem Formylharnstoff wurde bis ca. 50 Prozent der theoretischen gebracht.

Der Formylharnstoff wurde bei 100° zum constanten Gewicht getrocknet und analysiert:

I. 0,2354 g Subtanz gaben
0,2348 g Kohlendioxyd und
0,0981 g Wasser.

II. 0,2551 g Substanz gaben
71,7 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und
758 mm Barometerdruck.

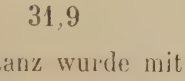
---

[1]) Beilstein, 3. Auflage, I. Band, 1238.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_2H_4N_2O_2$:
C	27,18	—	27,27 %
H	4,63	—	4,54 %
N	—	31,9	31,81 %

Die Substanz wurde mit Kupferoxyd verbrannt.

Condensation von Formylharnstoff mit Malonsäure: Formylmalonursäure,



Ein fein zerriebenes Gemisch von molekularen Mengen Formylharnstoff und Malonsäure wurde mit seinem gleichen oder einem grösseren Gewicht Eisessig 8–9 Stunden in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Einhaltung der richtigen Temperatur ist sowohl hier, wie bei den folgenden Condensationen sehr wichtig, da bei höherer Temperatur, ja in diesem Falle sogar durch Erhitzen auf einem stark siedenden Wasserbade, die Ausbeute beträchtlich vermindert und dicke, gelbliche Oele erhalten werden, welche erst durch langes Verweilen im Vacuumexsiccator über Natronkalk (zur Entfernung der letzten Spuren Eisessigs) zum Erstarren gebracht werden können.

Bei richtiger Darstellung muss die Masse zu einem hell rosafarbigen Krystallbrei erstarren. Diese Rohsäure wurde, nach vorherigem Ausschütteln mit Aether (zur Entfernung von Spuren von unveränderter Malonsäure), auf Thon gestrichen und ursprünglich mit Soda-

lösung behandelt ; dabei geht die reine Formylmalonursäure in Lösung, woraus sie dann durch nicht allzu concentrirte Salzsäure gefällt wird ; Formylharnstoff wird unter diesen Umständen nicht mitgefällt. So erhält man die obige Formylmalonursäure in schönen, weissen, silberglänzenden Blättchen, welche bei 198–199° unter Aufschäumen schmelzen. In heissem Wasser, Eisessig und Alkohol ist die Säure ziemlich schwer löslich, und in Aether und Chloroform ist sie unlöslich. — Bei diesem Reinigungsverfahren beträgt die Ausbeute an reiner Formylmalonursäure nur 10 Prozent der theoretischen. Um die Ausbeute zu vergrössern, wurde versucht, die trockene Rohsäure nach dem Digeriren mit Aether nicht in Soda zu lösen, sondern die Formylmalonursäure direkt aus heissem Wasser oder Eisessig umzukrystallisiren ; auf solche Weise konnte die Ausbeute bis ca. 21 Prozent der theoretischen gebracht werden.

Alle Versuche, diese ziemlich kleine Ausbeute zu erhöhen, blieben erfolglos. So wurde u. a. versucht, unter Einhalten derselben Temperatur und Reaktionsbedingungen die Einwirkung auf 24 bezw. sogar 48 Stunden zu verlängern ; bei diesem veränderten Verfahren wurde jedoch ein dickes gelbes Oel erhalten, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es wurde auch versucht, aus diesem Oel Calcium- oder Baryumsalze zu gewinnen ; die Versuche blieben aber erfolglos, da sich diese Salze als leicht löslich erwiesen und nach dem Eindampfen gallertartige Massen bildeten, die nicht gereinigt werden konnten.

Die in der oben beschriebenen Weise dargestellte und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknete Formylmalonursäure lieferte bei den Analysen folgende Daten :

I. 0,1935 g Substanz gaben
0,2417 g Kohlendioxyd und
0,0841 g Wasser.

II. 0,1756 g Substanz lieferten
25,4 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und
750 mm Barometerdruck.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_6N_2O_5$:
C	34,07	—	34,48 %
H	3,51	—	3,44 %
N	—	16,15	16,09 %

Die Substanz erwies sich als ziemlich leicht verbrennlich, ebenso ihre später beschriebenen Homologen mit Ausnahme des Traubensäurederivates, weshalb dieselben stets mit Hülfe von Kupferoxyd verbrannt werden konnten.

Der Analyse zufolge ist die vorliegende Formylmalonursäure aus je einem Molekül Formylharnstoff und Malonsäure unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden; der Reaktionsvorgang entspricht der Gleichung:

$$C_2H_4N_2O_2 + C_3H_4O_4 = C_5H_6N_2O_5 + H_2O.$$

Was die Constitution des Reaktionsproduktes anbetrifft, so wurde sowohl hier, wie bei allen weiter beschriebenen formylirten Ureïdsäuren nachgewiesen, dass sie alle die unveränderte Formylgruppe enthalten. Denn nach dem Kochen der Ursäure mit Kalilauge und Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure erhält man durch Destillation des Gemisches ein Destillat, in welchem durch Silberlösung Ameisensäure nachgewiesen werden kann. Beim Kochen mit Alkali zerfällt nämlich z. B. die Formyl-

malonursäure in Ameisensäure, Harnstoff und Malonsäure im Sinne der Gleichung:

$$C_5H_5N_2O_5 + 2\,H_2O = HCOOH + CON_2H_4 + C_3H_4O_4$$

Dagegen erwiesen sich alle beschriebene Formylursäuren als ziemlich beständig gegen nicht zu concentrirte Mineralsäuren.

Zur weiteren Charakterisierung der Säure wurden einige Salze derselben dargestellt.

Formylmalonursaures Baryum,

$$\left(CO\begin{matrix}NH.CHO\\ NH.CO.CH_2.COO\end{matrix}\right)_2 Ba,$$

wird aus der ammoniakalischen Lösung der Formylmalonursäure durch Baryumchloridlösung als weisser Niederschlag gefällt. Zur Reinigung wurde dieses Salz mit warmem Wasser sorgfältig ausgewaschen.

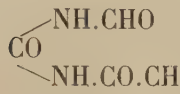
Auf die Anwesenheit von Stickstoff wurde bei diesem und allen anderen Salzen der folgenden Formylursäuren besonderes Augenmerk gerichtet und derselbe in jedem Falle qualitativ nachgewiesen.

Das zur Analyse bei 110° getrocknete Barytsalz, wurde mit concentrirter Schwefelsäure mehrmals abgeraucht und ergab folgende Analysenzahlen:

0,1305 g Substanz lieferten
0,0635 g Baryumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4O_{10}Ba$:
Ba 28,50	28,36 %

Formylmalonursaures Silber,



wird erhalten, indem man Formylmalonursäure in verdünntem wässerigen Ammoniak löst, das überschüssige Ammoniakgas durch Einleiten von Luft abbläst und zu der kalten, klaren Lösung die äquimolekulare Menge Silbernitrat(lösung) giebt. Es ist ein weisser, krystallinischer, wenig lichtempfindlicher Niederschlag, welcher in kaltem Wasser ziemlich leicht und in Alkohol schwer löslich ist.

Zur Analyse wurde die reine Substanz bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet:

0,1710 g Substanz lieferten
0,0661 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_5N_2O_5Ag$:
Ag 38,65	38,43 %

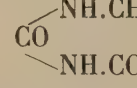
Versuche zur Esterifizirung der Formylmalonursäure.

Es wurde versucht, mit Hülfe dieses analysirten Silbersalzes den Ester der Formylmalonursäure darzustellen. Zu diesem Zweck wurde das absolut trokkene Salz mit überschüssigem Methyljodid und nicht zu viel absolutem Methylalkohol in einem zugeschmolzenem Rohr sechs Stunden auf 100° im Wasserbade

erhitzt. Dann wurde der Ester mit Aether digerirt und nach dem Verdunsten der Formylmalonursäure-methylester in schönen, weissen Krystallen gewonnen. Bei der sehr geringer Menge, in welcher das Produkt erhalten worden war, mussten die Analysen und weitere Versuche zur definitiven Aufklärung seiner Natur unterbleiben.

Das zur Esterifizirung von E. Fischer u. Speier[1]) empfohlene Verfahren mit Alkohol, der etwa 3 Prozent Salzsäuregas enthält, zwei Stunden unter Rückfluss zu kochen, konnte hier wegen der leichten Spaltbarkeit der Substanz nicht eingeschlagen werden.

Condensation von Formylharnstoff mit Bernsteinsäure: Formylsuccinursäure,



Die Condensation von Formylharnstoff mit Bernsteinsäure geht in analoger Weise vor sich, wie sie für Malonsäure eben beschrieben wurde. Die Ausbeute ist jedoch hierbei besser.

Bei dieser Condensation darf die Temperatur gesteigert werden bis zum Erhitzen auf einem stark siedenden Wasserbade. So wurden aus 15 g Formylharnstoff, 20 g Bernsteinsäure und ca. 25 g Eisessig 10 g reines Produkt erhalten, also etwa 30 Prozent der theoretischen Menge. Ein constanter Schmelzpunkt, 136–138°, wurde erst nach mehrmaligem Um-

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 28, 1150 u. 3252; vgl. Liebig Ann. 65, 351.

krystallisiren aus warmem Wasser erhalten. Die Säure ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, dagegen in der Wärme ziemlich leicht löslich.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° (zur Gewichtsconstanz) getrocknet. Die Analysen lieferten folgende Zahlen :

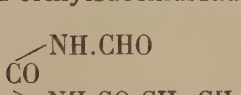
I. 0,2436 g Substanz gaben
0,3395 g Kohlendioxyd und
0,1008 g Wasser.

II. 0,1928 g Substanz gaben
24,1 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und
771 mm Barometerdruck.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_8N_2O_5$:
C	38,01	—	38,29 %
H	4,59	—	4,25 %
N	—	14,44	14,89 %

Dass die Formylgruppe auch in dieser Verbindung unverändert erhalten war, wurde nach der bei Formylmalonursäure beschriebenen Methode bewiesen.

Formylsuccinursaures Silber,



wurde analog dem formylmalonursaurem Silber dargestellt.

Das Salz fällt als weisser, krystallinischer Niederschlag aus der erkalteten Lösung aus ; es ist in

Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lichtempfindlichkeit des formylsuccinursauren Silbers ist geringer, als die des formylmalonursauren Silbers.

Die Substanz wurde bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet und zur Analyse gebracht:

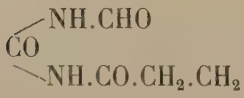
I. 0,2110 g Substanz gaben
0,0778 g Silber.

II. 0,2408 g Substanz gaben
0,0879 g Silber.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_6H_7N_2O_5Ag$:
Ag 36,87	36,50	36,61 %

Es wurde auch versucht, das Baryumsalz der Formylsuccinursäure durch Fällen derselben mit Baryumchloridlösung aus ammoniakalischer Lösung zu erhalten. Dies Salz erwies sich aber als schon in kaltem Wasser leicht löslich, und da es durch Eindampfen nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden konnte, so mussten weitere Versuche zu seiner Reindarstellung unterbleiben.

Formylsuccinursäuremethylester,



wurde aus dem obigen absolut trockenen Silbersalz durch 6—8 stündiges Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid (es wurde ungefähr die bimolekulare

Menge angewandt) und wenig absolutem Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 100° dargestellt. Dann wurde der Ester sorgfältig mit Aether digerirt, aus welcher Lösung er beim Verdunsten in schönen, weissen Nadeln krystallisirt. Er schmilzt ziemlich scharf bei 63-65°. Die Ausbeute an so dargestelltem analysenreinen Produkt ist sehr schlecht; sie beträgt nämlich nur 4-5 Prozent der theoretischen.

Der Formylsuccinursäuremethylester wurde bei 40° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und zur Analyse gebracht.

Dieselbe ergab folgende Zahlen:

0,2246 g Substanz lieferten
0,3405 g Kohlendioxyd und
0,1071 g Wasser.

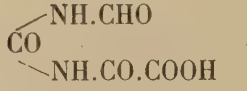
	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{10}N_2O_5$:
C	41,36	41,58 %
H	5,29	4,95 %

Es sei hier bemerkt, dass der oben beschriebene Ester auch aus dem Grunde dargestellt wurde, um zu versuchen, aus demselben Methylalkohol abzuspalten und auf solche Weise vielleicht zu einer geschlossenen Verbindung zu kommen im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \diagup NH.CO.\boxed{H.} \\ CO \\ \diagdown NH.CO.CH_2.CH_2.CO.\boxed{OCH_3} \end{array} = = \begin{array}{l} \diagup NH.CO \\ CO \\ \diagdown NH.CO.CH_2.CH_2.CO \end{array} + CH_3.OH .$$

Die Versuche in dieser Richtung verliefen leider negativ.

Condensation von Formylharnstoff mit Oxalsäure: Formyloxalursäure,



Die Formyloxalursäure wurde in derselben Weise, wie die zwei vorhergehenden Säuren durch Condensation von Formylharnstoff mit Oxalsäure dargestellt. Sie ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, dagegen schwer löslich in siedendem 93-prozentigen Alkohol. Aus diesen beiden Lösungsmitteln, besonders aber aus warmem Wasser, krystallisirt die Formyloxalursäure in prachtvollen Nadeln.

Zur Analyse wurde sie dreimal aus warmem Wasser umkrystallisirt. Sie schmilzt dann bei 175° unter Aufschäumen.

Was die Ausbeute anbetrifft, so ist dieselbe der bei Formylsuccinursäure erzielten ziemlich gleich, nämlich 31 Prozent der theoretischen.

Formyloxalursäure wurde bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, wobei sie das Krystallwasser unverändert behielt, und dann analysiert:

I. 0,2282 g Substanz gaben
0,1903 g Kohlendioxyd und
0,1013 g Wasser.

Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser wurden folgende Analysenzahlen erhalten:

II. 0,2150 g Substanz gaben
0,1782 g Kohlendioxyd und
0,0940 g Wasser.

In derselben Substanz wurde noch der Stickstoff mit folgendem Ergebniss bestimmt:

III. 0,2527 g Substanz gaben
30,1 ccm Stickstoff bei 19° und
755,2 mm Barometerdruck.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_4H_4N_2O_5 + 3\ H_2O$:
C	22,74	22,60	—	22,43
H	4,90	4,83	—	4,67
N	—	—	13,06	13,08

Der Beweis, dass die erhaltene Substanz kein Salz, nämlich möglicherweise formyloxalursaurer Harnstoff + 2 H_2O ist, wurde dadurch erbracht, dass dieselbe, mit 25 %iger Salzsäure zerrieben, nicht gespalten werden konnte.

Der Versuch, das Krystallwasser der Formyloxalursäure durch allmählich steigendes Erhitzen quantitativ zu bestimmen, gelang nicht, da die Substanz das Wasser erst bei andauerndem Erhitzen auf 120–125° unter eigener Zersetzung vollständig verliert. Dabei spaltet sich Kohlenoxydgas ab, und es hinterbleibt Cyanursäure.

Die Menge des abgespaltenen Kohlenoxydgases wurde quantitativ bestimmt und diese Bestimmung nach folgender Vorschrift ausgeführt:

In ein kleines, weithalsiges Rundkölbchen wird die gewogene Menge Substanz gebracht. Das Kölbchen trägt einen doppelt durchbohrten, dicht schliessenden Kork, durch dessen eine Bohrung ein ziemlich tief gehendes Glasrohr geführt wird, welches mit einem Kohlensäureentwickler verbunden ist, während durch die andere Bohrung ein stumpfwinkelig gebogenes

Rohr eingelassen ist ; dieses Glasrohr wird mit einem Schiff'schen Kalilauge-Apparat durch einen Gummischlauch in Verbindung gebracht. Nachdem mittelst eines Kohlensäurestroms alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, wird das Kölbchen allmählich bis 135° erhitzt. Das hierbei sich entwickelnde Kohlenoxydgas wird durch einen langsamen Kohlensäurestrom in den Kalilauge-Apparat gedrängt, und das Volumen des Kohlenoxyds kann nach Beendigung der Reaktion abgelesen werden. Das Kohlenoxydgas kann dann durch Austreiben aus dem Apparat und Anzünden, wobei es mit schwach leuchtender, schön blauer Flamme brennt, qualitativ nachgewiesen werden.

Diese Bestimmung ergab bei mehrmaligem Wiederholen des Versuches ca. 4,3 Prozent an Kohlenoxydgehalt. Die rückständige Substanz erwies sich als Cyanursäure und wurde durch Kochen mit Thierkohle in wässriger Lösung und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in analysenreinem Zustande erhalten. Die Substanz krystallisirt in kleinen, wasserhaltigen Säulchen, die an der Luft verwittern.

Bei 100° getrocknet, verliert sie 21,69 Prozent Wasser, was durch folgende Bestimmung erwiesen wurde :

0,6108 g Substanz verloren
0,1325 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_3H_3N_3O_3 + 2\ H_2O$:
H_2O 21,69	21,81 %.

Der obige Wassergehalt wurde schon von Schabus [1]) für die krystallisirte Cyanursäure $C_3H_3N_3O_3 +$

[1]) Schabus, Jahresb. 1854, 375.

2 H_2O ermittelt. Die Zusammensetzung der Substanz wurde als der Formel $C_3H_3N_3O + 2\ H_2O_3$ entsprechend auch durch folgende Elementaranalysen bestätigt:

I. 0,2110 g Substanz gaben
0,2150 g Kohlendioxyd und
0,0522 g Wasser.

II. 0,2645 g Substanz gaben
75,6 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und
760,4 mm Barometerdruck.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_3H_3N_3O_3 + 2\ H_2O$:
C	27,77	—	27,90 %
H	2,75	—	2,32 %
N	—	32,72	32,53 %

Der Verlauf dieser Reaktion, d. h. die Bildung von Cyanursäure beim Erwärmen der Formyloxalursäure, erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$3\ CO\begin{cases}NH.CHO\\NH.CO.COOH\end{cases} = 2\ C_3N_3O_3H_3 + 6\ CO + 3\ H_2O.$$

Die Bildung von Cyanursäure aus Harnstoffderivaten beim Erhitzen auf höhere Temperatur wurde schon früher, z. B. beim Benzylidendiharnstoff von Schiff, beobachtet.[1]) Es sei bemerkt, dass die erhaltene Cyanursäure auch qualitativ durch zwei empfindliche Reaktionen nach Hofmann[2]) und Wöhler[3]) nachgewiesen wurde. Die Hofmann'sche Reaktion

---

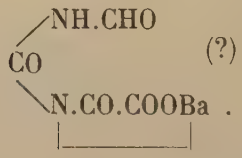
[1]) Schiff. Ann. Chem. Pharm. 151, 186.
[2]) Hofmann, Ber. d. D. chem. Ges. 3, 770.
[3]) Beilstein, 3. Auflage, I. Band, 1238.

besteht in Folgendem: Man erwärmt die wässerige Lösung der Säure mit concentrirter Natronlauge auf einem Uhrglase. Es scheiden sich feine Nadeln des Salzes $Na_3C_3N_3O_3$ aus, welche beim Erkalten verschwinden, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt war.

Nach Wöhler entsteht beim Vermischen einer Lösung der Cyanursäure in sehr verdünntem Ammoniak mit der Lösung von Kupfersulfat in sehr verdünntem Ammoniak in der Wärme ein amethystfarbener Niederschlag.

Zur näheren Charakteristik der Formyloxalursäure wurden noch folgende zwei Derivate dargestellt:

Formyloxalursaures Baryum,



Die Verbindung wurde in der üblichen Weise aus ihrer Säure erhalten, indem diese in Ammoniakwasser gelöst und die klare Flüssigkeit mit Baryumchloridlösung versetzt wurde. Dabei fällt das Salz als ein weisser, in Wasser nicht sehr schwer löslicher Niederschlag aus.

Zum Unterschied von dem oxalsauren Baryum, welches in heisser concentrirter Oxalsäurelösung leicht löslich ist, ist formyloxalursaures Baryum darin unlöslich.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde zur Analyse gebracht:

I. 0,2534 g Substanz gaben
0,2018 g Baryumsulfat.

II. 0,2087 g Substanz lieferten
0.1658 g Baryumsulfat.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_4H_2N_2O_5Ba$:
Ba	46,80	46,67	46,44 %

Da die Carboxylgruppe nur ein Aequivalent Baryum beansprucht, so muss man wohl annehmen, dass das zweite den Wasserstoff einer der Imidgruppen ersetzt. Diese Eigenschaft ist auf den Umstand zurückzuführen, dass die Wasserstoffatome der zwischen negativen Gruppen eingeschlossenen Imidgruppen gegen Metallatome austauschbar sind.

Nach demselben Schema wie hier das Baryumsalz ist, wie bekannt, auch z. B. das Silbersalz der Parabansäure gebildet, $CO\begin{cases} N.Ag - CO \\ N.Ag - CO \end{cases}$, indem beide Wasserstoffatome der Imidgruppen durch je ein Atom Silber ersetzt sind. [1])

Zur Bestätigung seiner Zusammensetzung wurde das Baryumsalz mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, bei 100° zum constanten Gewicht getrocknet und zur Kohlenwasserstoffbestimmung gebracht. Diese führte zu folgenden Zahlen:

0,3048 g Substanz gaben
0,1815 g Kohlendioxyd und
0,0193 g Wasser.

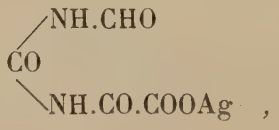
---

[1]) Menschutkin, Ann. 172, 82.

Gefunden :		Berechnet für $C_4H_2N_2O_5Ba$:
C	16,24	16,27 %
H	0,68	0,67 %

Die Analyse wurde mit Hilfe von Bleichromat ausgeführt.

Formyloxalursaures Silber,



wird aus der ammoniakalischen Lösung der Säure, nach dem Abblasen des überschüssigen Ammoniaks, durch Silbernitratlösung als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt.

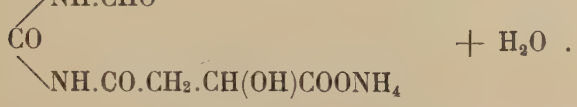
Es wurde versucht, dieses Salz bei 60—65° zu trocknen, um dann den Gehalt an Silber zu bestimmen ; da sich aber die Substanz bei andauerndem Erhitzen im Trockenschrank als explosiv erwies, so wurde das oxalursaure Silber im Vacuumexiccator zum constanten Gewicht getrocknet, mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und das Silbersulfat gewogen.

Die Analyse hatte folgendes Ergebnis :

0,3163 g Substanz gaben
0,3675 g Silbersulfat.

Gefunden :		Berechnet für $C_4H_3N_2O_5Ag$:
Ag	40,21	40,44 %

Condensation von Formylharnstoff mit Aepfelsäure: Formylmalursaures Ammonium,



Bei der Condensation von Aepfelsäure mit Formylharnstoff wurde trotz Innehalten derselben Versuchsbedingungen wie früher nicht die formylirte Ursäure selbst, sondern eine Verbindung erhalten, welche als ein Ammoniumsalz der Formylmalursäure betrachtet werden muss.

Diesen merkwürdigen Bildungsvorgang kann man sich vielleicht dadurch erklären, dass ein Theil des Formylharnstoffs unter Bildung von Ammoniak gespalten wird und dieses dann die Bildung eines Ammoniumsalzes hervorruft. Das Salz wurde zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei es in glänzenden, wasserklaren Tafeln krystallisirt, die bei 128—130° schmelzen.

Die Substanz wurde bei 95° bis zum constanten Gewicht getrocknet und mehrfach analysiert. Die Analysen lieferten folgende Zahlen :

I. 0,2335 g Substanz gaben
0,2588 g Kohlendioxyd und
0,1110 g Wasser.

II. 0,1975 g Substanz gaben
28,8 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und
758,5 mm Barometerdruck.

III. 0,2005 g Substanz gaben
0,2216 g Kohlendioxyd und
0,0946 g Wasser.

IV. 0,2191 g Substanz gaben
32,2 ccm feuchten Stickstoff bei 17,5° und
755,4 mm Barometerdruck.

V. 0,2119 g Substanz gaben
0,2340 g Kohlendioxyd und
0,1041 g Wasser.

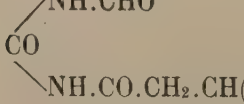
VI. 0,2820 g Substanz gaben
43,8 ccm feuchten Stickstoff bei 26° und
761,4 mm Barometerdruck.

		% C	% H	% N
Gefunden :	I.	30,19	5,27	—
	II.	—	—	16,80
	III.	30,12	5,23	—
	IV.	—	—	17,00
	V.	30,12	5,47	—
	VI.	—	—	17,38

Berechnet für $C_6H_{11}N_3O_6 + H_2O$:
C 30,12 % H 5,43 % N 17,56 %

Zur besseren Charakterisirung und zur völligen Aufklärung der chemischen Natur der vorliegenden Verbindung wurden mit Hilfe derselben folgende Verbindungen dargestellt und analysirt :

Formylmalursaures Silber,



Diese Verbindung wurde durch Fällung der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit wässeriger Silbernitratlösung erhalten. Das Salz konnte sorgfältig mit Wasser ausgewaschen werden, da es sich als schwer löslich erwies. Formylmalursaures Silber ist wenig lichtempfindlich; es wurde bei 65-70° getrocknet und auf den Gehalt an Silber sowohl als an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff analysirt; dabei wurden folgende Analysenzahlen erhalten:

I. 0,2729 g Substanz gaben
0,0969 g Silber.

II. 0,2819 g Substanz gaben
0,0989 g Silber.

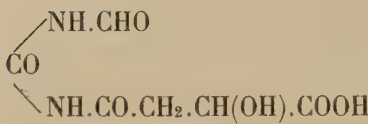
III. 0,2668 g Substbanz gaben
0,2233 g Kohlendioxyd und
0,0621 g Wasser.

IV. 0,2835 g Substanz gaben
21,3 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und
765 mm Barometerdruck.

Gef.	I.	II.	III.	IV.	Ber. f. $C_6H_7N_2O_6Ag$:
Ag	35,50	35,08	—	—	34,72 %
C	—	—	22,84	—	23,15 %
H	—	—	2,59	—	2,25 %
N	—	—	—	8,43	9,00 %

Die Analysen stimmen, wie man sieht, nicht ganz gut zu der angenommenen Formel des Silbersalzes, was aber dadurch erklärlich ist, dass eine nicht ganz reine Probe des Salzes zur Analyse verwendet werden musste, weil das Salz nicht umkrystallisiert werden konnte.

Formylmalursäure,



Um die freie Formylmalursäure darzustellen, wurde in eine Suspension des oben beschriebenen Silbersalzes in Wasser oder besser in Alkohol Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hierbei macht der Schwefelwasserstoff die Säure frei unter Bildung von Silbersulfid. Letzteres wurde abfiltrirt und das Filtrat durch Eindunsten des Alkohols über concentrirter Schwefelsäure im Vacuumexsiccator zum Erstarren zu bringen versucht. Dabei wurde ein dickflüssiges Oel erhalten, welches leider nicht erstarrte. Im Wasser ist es in allen Verhältnissen leicht löslich. Daher wurde das Oel vielmals mit Aether ausgeschüttelt, bis keine Spuren von Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar waren.

Es wurde hier eine sehr empfindliche Reaktion von Caro zum Nachweis minimaler Mengen von Schwefelwasserstoff benutzt. Sie besteht in Folgendem :

Zu einem Tropfen des Oeles, welches in Wasser gelöst wird, setzt man zunächst ungefähr $^1/_{50}$ Volumen rauchender Salzsäure, fügt einige Körnchen von schwefelsaurem p-Amidodimethylanilin und, sobald letztere gelöst sind, noch 1—2 Tropfen einer verd. Eisenchloridlösung zu, wobei bei Gegenwart von Spuren von Schwefelwasserstoff eine intensive rein-blaue Färbung entsteht. Diese Reaktion zum Nachweis von

Schwefelwasserstoff wurde von Emil Fischer[1]) näher untersucht.

Die so gereinigte Substanz wurde im Vacuumexsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet, in ein Platinschiffchen gebracht und mit Kupferoxyd verbrannt.

Die Analysen fuhrten zu folgenden Zahlen :

I. 0,2280 g Substanz gaben
0,2919 g Kohlendioxyd und
0,0891 g Wasser.

II. 0,2445 g Substanz gaben
30,0 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und
757,4 mm Barometerdruck.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_8N_2O_6$:
C	34,91	—	35,29 %
H	4,34	—	3,92 %
N	—	14,05	13,72 %

Aus diesen Analysenzahlen sieht man, dass dieselben der freien Formylmalursäure entsprechen. Um sich noch weiter dessen zu versichern, wurde aus dieser freien Säure wieder das Ammoniumsalz dargestellt und analysirt :

Die ölige Formylmalursäure wurde in Wasser gelöst und tropfenweise Ammoniak zugesetzt. Dabei fällt das schon vorhin (Seite 27) beschriebene Ammoniumsalz in schönen, wasserklaren Tafeln aus, welche denselben Schmelzpunkt und dieselbe Eigenschaften besitzen, wie das ursprünglich erhaltene Salz.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. (1883) 16, 2234.

Um sicher zu sein, dass die Substanz mit dem früheren Ammoniumsalz identisch war, wurde sie der Elementaranalyse unterworfen.

Die Substanz wurde bei 95° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

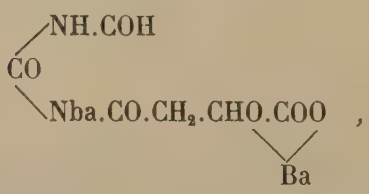
Die Analysen ergaben folgende Daten:

I. 0,2049 g Substanz lieferten
0,2240 g Kohlendioxyd und
0,1044 g Wasser.

II. 0,2258 g Substanz gaben
36 ccm feuchten Stickstoff bei 26,5° und
761,8 mm Barometerdruck.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_{13}N_3O_7$:
C	29,77	—	30,12 %
H	5,66	—	5,43 %
N	—	17,80	17,56 %

Formylmalursaures Baryum,



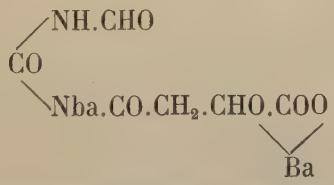
wird aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes durch Baryumchloridlösung gefällt, wobei Salmiak in Lösung geht und formylmalursaures Baryum als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten wird.

Die Substanz wurde bei 70—80° bis zum constanten Gewicht getrocknet und zur Analyse gebracht:

0,2887 g Substanz gaben
0,2512 g Baryumsulfat.

Gefunden :		Berechnet für $C_6H_5N_2O_6Ba.ba$:
Ba	51,12	50,55 %

Aus der Analyse sieht man, dass in zwei Moleküle Formylmalursäure drei Atome Baryum eingetreten sind. Hier kann man diese Eigenschaft ebenso wie beim formyloxalursauren Baryum auf den Umstand zurückführen, dass die Wasserstoffatome der zwischen negativen Gruppen CO und COH eingeschlossenen Imidgruppen gegen Metallatome austauschbar sind. Andererseits enthält die Formylmalursäure auch noch eine CH(OH)-gruppe, welche ebenfalls an der Bildung des Barytsalzes beteiligt sein kann. Welche zwei nun von den in Frage kommenden Wasserstoffatomen neben dem der Carboxylgruppe durch Baryumatome ersetzt sind, lässt sich kaum entscheiden. Die Formel



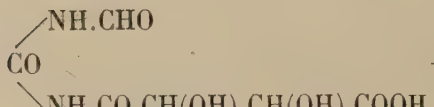
dürfte die wahrscheinlichste sein, da das Wasserstoffatom der der CHO-gruppe benachbarten Imidgruppe wohl schwerer als das der CH(OH)-gruppe ersetzbar ist.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass überhaupt in der Formel der Formylmalursäure die Stellung der Hydroxylgruppe zweifelhaft ist, indem sie sowohl in α-wie in β-Stellung zur endständigen Carboxylgruppe

sich befinden kann. Ich habe mich in den angegebenen Formeln — allerdings ohne zwingenden Grund — für die α-Stellung entschieden.

Vielleicht entstehen übrigens beide Isomere nebeneinander und ist darin der Grund des Oeligbleibens zu suchen.

Condensation von Formylharnstoff mit Traubensäure: Formylracemursäure,



wurde nach derselben Methode, wie die vorhergehenden formylirten Ursäuren, mit Traubensäure dargestellt. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wurde auf Thon abgesaugt und dann aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt.

Diese Säure krystallisirt in glänzenden, lang gestreckten Tafeln und schmilzt bei 256° unter Zersetzung; sie ist in kaltem Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether; ihre wässerige Lösung zeigt stark saure Eigenschaften.

Die Substanz wurde bei 95–100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und mehrfach analysiert.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

A. Mit Kupferoxyd:

I. 0,2127 g Substanz gaben
0,2137 g Kohlendioxyd und
0,0922 g Wasser.

II. 0,2105 g Substanz gaben
17,6 ccm Stickstoff bei 27,5° und
761,5 mm Barometerdruck.

B. Mit Bleichromat:

I. 0,2174 g Substanz gaben
0,2378 g Kohlendioxyd und
0,0882 g Wasser.

II. 0,2055 g Substanz gaben
20,7 ccm Stickstoff bei 20° und
754,5 mm Barometerdruck.

	Gefunden:				Berechnet für
	A.		B.		$C_6N_2H_{10}O_8$:
	I.	II.	I.	II.	
C	27,40	—	29,85	—	30,25 %
H	4,79	—	4,50	—	4,20 %
N	—	9,29	—	11,49	11,76 %

Die Substanz erwies sich als sehr schwer verbrennlich, erst durch Anwendung von Bleichromat wurden, wie oben ersichtlich, der Theorie nahekommende Zahlenwerte erhalten.

Die Säure krystallisirt also mit einem Molekül Krystallwasser. Es wurde auch versucht, dieses quantitativ zu bestimmen durch Trocknen der Säure bei erhöhter Temperatur. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

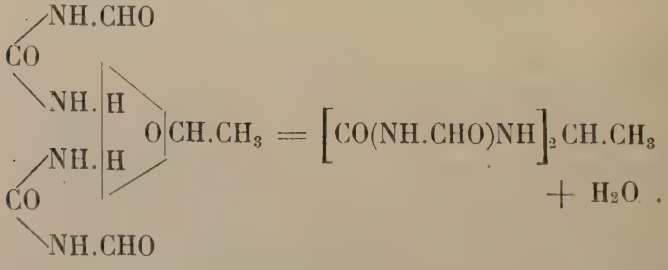
0,3965 g Substanz blieben beim Erhitzen auf 110° unverändert, beim Erhitzen auf 120° verlor die Substanz 0,0122 g Wasser.

Dies entspricht 3,07 %, während die Theorie 7,56 % verlangt.

Danach hält die Säure also selbst bei 120° noch über ein halbes Molekül Krystallwasser zurück. Da sie sich, über 120° erhitzt, bräunte, musste darauf verzichtet werden, die lezte Menge des Krystallwassers durch Trocknen bei höherer Temperatur zu bestimmen.

Versuche zur Condensation von Formylharnstoff mit Aldehyden, aromatischen Säuren, Acetessigester und Anilin.

Um das weitere Verhalten des Formylharnstoffs zu studiren und gleichzeitig sein verschiedenes Verhalten im Vergleich mit seinem Prototyp, dem Harnstoff, zu demonstriren, wurde versucht, nach den beim Harnstoff beschriebenen Methoden Formylharnstoff mit Aldehyden zur Condensation zu bringen. Wie bekannt, verbindet sich Harnstoff mit Aldehyden schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt.[1]) Nach der Methode von Schiff, wonach bei mehrtägigem Stehen von Harnstoff mit einem Gemisch gleicher Volume Aldehyd und absolutem Alkohol ein Aethylidenharnstoff gebildet wird, wurde hier versucht, einen Aethylidendiformylharnstoff nach folgendem Schema zu bekommen :



[1]) Schiff, Ann. 151, 186.

Nach dreitägigem Stehen von 5 g Formylharnstoff mit einem Gemisch von 1,5 g Aldehyd und ca. 2 g absolutem Alkohol wurde eine ziemlich feste Masse erhalten, die auf Thon gestrichen und aus warmem Alkohol zweimal umkrystallisirt wurde. Die Substanz fällt krystallinisch aus und schmilzt ziemlich scharf bei 179–181°.

Sie wurde bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet und zur Analyse gebracht:

I. 0,2127 g Substanz gaben
0,2137 g Kohlendyoxid und
0,0922 g Wasser.

II. 0,2820 g Substanz gaben
87,6 ccm feuchten Stickstoff bei 26° und
761,4 mm Barometerdruck.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_{10}N_4O_4$:
C	27,40	—	35,64
H	4,79	—	4,95
N	—	31,99	27,72

Dagegen berechnet für Formylharnstoff:
C 27,27 %; H 4,54 %; N 31,81.

Der Analyse und den Eigenschaften zufolge ist die erhaltene Verbindung kein Aethylidendiformylharnstoff, sondern unveränderter, etwas verunreinigter Formylharnstoff.

Aehnliche Versuche wurden auch durch Erhitzen der bimolekularen Menge Formylharnstoff mit einem Gemisch der molekularen Menge Acetaldehyd und dem gleichen Gewicht absoluten Alkohol auf 100° angestellt. Dabei wurde aber auch, wie früher, unveränderter Formylharnstoff erhalten.

Weitere Versuche wurden mit Formylharnstoff und anderen Aldehyden wie Paraldehyd und Benzaldehyd ausgeführt. Alle diese Versuche verliefen negativ.

Um das Verhalten des Formylharnstoffs gegen aromatische Säuren festzustellen, wurde versucht, ihn zur Condensation mit Phtalsäure zu bringen. Zu diesem Zweck wurden, wie früher, molekulare Mengen von Formylharnstoff und Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Eisessig (auch Essigsäureanhydrid) 8—9 Stunden auf dem schwach siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Trocknen auf Thon und Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde unverändertes Phtalsäureanhydrid erhalten.

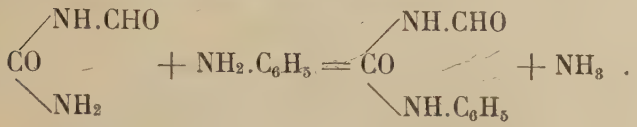
Es sei hier noch ein Versuch, Formylharnstoff mit Acetessigester zu condensiren, erwähnt. Wie bekannt, bildet Harnstoff mit Acetessigester beim mehrtägigem Stehen mit der 4-fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols und einigen Tropfen Salzsäure nach der Methode von Behrend und Roosen [1]) ein Condensationsprodukt, β-Uramidocrotonsäureester. Nach derselben Methode wurde der Versuch mit Acetessigester und Formylharnstoff angestellt. Dabei blieb dieser jedoch unverändert zurück. Dasselbe negative Resultat wurde beim Erhitzen erhalten.

Interessanter gestaltete sich der Versuch, aus dem Formylharnstoff und Anilin ein Condensations-

---

[1]) Ann. 229, 5.

produkt zu erhalten, welches analog dem Diphenylharnstoff gebaut wäre, nach folgendem Schema :



Es wurde zu diesem Zweck nach derselben Methode, wie sie Baeyer [1]) zur Darstellung von Diphenylharnstoff angewendet hat, gearbeitet.

Molekulare Mengen von Formylharnstoff und Anilin wurden auf 140–150° (bei Diphenylharnstoff 160–170°) im Oelbade erhitzt. Dabei löst sich der Formylharnstoff im Anilin vollständig auf, und es tritt eine Reaktion, unter Entwickelung von Ammoniakdämpfen, ein. Letzteren Vorgang hat auch Baeyer bei der Darstellung von Diphenylharnstoff beobachtet. Die dickölige Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einer festen, amorphen Masse. Sie wurde auf Thon gestrichen und mehrmals aus Weingeist umkrystallisirt ; dabei wurden schöne, weisse, seidenglänzende Nädelchen erhalten, die bei 240° schmolzen ; sie waren fast unlöslich in heissem Wasser, leichter löslich in heissem 93prozentigem Alkohol und sehr schwer löslich in Aether. Es sei bemerkt, dass die oben beschriebenen Eigenschaften der erhaltenen Substanz mit denen des Diphenylharnstoffs mit Ausnahme des abweichenden Schmelzpunktes, welcher bei 235° liegen soll, vollständig übereinstimmen.

Das so dargestellte Produkt wurde bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet und zur Analyse gebracht ; dabei wurden folgende Zahlen erhalten :

---

[1]) Ann. 131, 252.

I. 0,2536 g Substanz lieferten
0,6850 g Kohlendioxyd und
0,1310 g Wasser.

II. 0,3688 g Substanz gaben
43,7 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und
761 mm Barometerdruck.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_8N_2O_2$:
C	73,65	—	58,53 %
H	5,71	—	4,87 %
N	—	13,32	17,07 %

Den obigen Analysen zufolge kann kein Phenyldiformylharnstoff vorliegen; es ist aber aus den Zahlen für Diphenylharnstoff, in Prozenten: C — 73,58; H — 5,66; N — 13,20, leicht ersichtlich, dass man es im obigen Falle nur mit Diphenylharnstoff zu thun hat.

Dem zufolge wird der Formylharnstoff durch Zusammenbringen mit Anilin, schon bei 140—150° in Ameisensäure und Harnstoff zerlegt, wobei der letztere mit Anilin Diphenylharnstoff bildet.

Die vorstehende Untersuchung wurde im organischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin auf Veranlassung des Herrn Geheimen Regierungs-Rates Professor Dr C. Liebermann ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Es ist mir ferner eine angenehme Pflicht, dem früheren Assistenten und Privatdocenten an der genannten Hochschule und jetzigen Vorsteher des I. Chemischen Institutes der Universität Freiburg (Schweiz), Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, für das meinen Berliner Studien entgegengebrachte Interesse, sowie für sein gütiges Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Lebenslauf.

Ich, Theodor v. Gòrski, römisch-kathol. Konfession, wurde am 1. April 1873 als Sohn des Beamten Anton v. Gòrski und seiner Ehefrau Valerie, geb. Thomas, zu Warschau geboren, woselbst ich die Ober-Realschule vom Jahre 1885 an besuchte und sie im Juni 1892 mit dem Zeugniss der Reife verliess.

Im Oktober desselben Jahres begann ich, an der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin technische Chemie zu studieren und bestand dort 4 ½ Jahre darauf das Diplom-Examen für technische Chemiker.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, Laboratorien und praktischen Kurse folgender Herren Professoren und Docenten:

Bistrzycki, Consentius (†), Herzfeld, Hirschwald, Hörman, Jurisch, Koch, Krüger, Paalzow, C. Liebermann, Riedler, Rüdorff, O. N. Witt.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.